

(19) Japanese Patent Office (JP) (12) **PATENT PUBLICATION (A)** (11) Patent publication number  
Patent Publication Hei 5-262815  
(43) Publicized date: Heisei 5 year (1993) October 12

|  |                |                                  |    |                             |
|--|----------------|----------------------------------|----|-----------------------------|
| (51) Int.Cl. <sup>5</sup><br>C08F 4/12<br>4/16 | ID Code<br>MFZ | Office control number<br>7167-4C | FI | Location to show technology |
|--|----------------|----------------------------------|----|-----------------------------|

Examination request: has not been requested  
Number of claims: 3 (total 10 pages)

(21) Application number:  
Patent Application Hei 4-92241  
(22) Date of filing:  
Heisei 4th year (1992) March 18

(71) Applicant: 000004341  
NIPPON OIL & FATS CO., LTD  
1-10-1, Yurakucho, Chiyoda-ku, Tokyo  
(72) Inventor: Ishidoya, Masayoshi  
305, 2-26-6, Kajiwara, Kamakura City  
Kanagawa Prefecture  
(72) Inventor: Kawamoto, Kenji  
4-13-13, Nishiooi, Shinagawa-ku,  
Tokyo  
(72) Inventor: Nakane, Yoshinori  
Jinshin Dormitory, 473 Shimo Kurata  
cho, Totsuka-ku, Yokohama City  
Kanagawa Prefecture  
(74) Attorney: Uchiyama, Mitsuru

(54) [Title of the invention] Reactive composition

with adding such as coloring pigment, filler solvent, ultraviolet absorbent and antioxidant. as essential components

(57) [Summary]  
[Constitution] Reactive composition composed of (A) compound having functional group which is capable of cationic polymerization and (B) thermally latent catalyst which shows active property when heated and which is composed of a complex body of Lewis acid and at least one kind of electron donating compound selected from N, N-dimethyl formamide, N, N-dimethyl acetamide, N-methyl pyrrolidone, hexa methyl phosphate tri amide and dimethyl sulfoxide, as essential components.

[Effect] Reactive composition of this invention are used conveniently for paint, ink, adhesive and molded product without or

**[Claims]**

**[Claim 1]** Reactive composition composed of (A) compound having functional group which is capable of cationic polymerization and (B) thermally latent catalyst which shows active property when heated and which is composed of a complex body of Lewis acid and at least one kind of electron donating compound selected from N, N-dimethyl formamide, N, N-dimethyl acetamide, N-methyl pyrrolidone, hexa methyl phosphate tri amide and dimethyl sulfoxide, as essential components.

**[Claim 2]** Reactive composition described in Claim 1 of which functional group capable of cationic polymerization of ingredient (A) is at least one kind selected from cyclic ether group, vinyl ether group, vinyl thio ether group, spiro ortho ester group, spiro ortho carbonate group, bicyclo ortho ester group, cyclo carbonate group, acetal group and ketal group.

**[Claim 3]** Reactive composition described in Claim 1 or 2 is a complex body of which thermally latent catalyst (B) is a complex body of (a) at least one kind of Lewis acid expressed by a general formula

$MX_n$  [1]

(M is boron, aluminum, tin, lead or 3A group through 7A group from No. 4 period to No. 6 period, No. 8 group, atom which is called as transitional metal belonging to 1B group and 2B group, X is halogen atom and/or alkyl group, n means integer from 1 to 6) and (b) above mentioned electron donating compound.

**[Detailed explanation of the invention]****[0001]**

**[Application field in industry]** This invention relates to a new reactive composition. Further, in detail, this invention relates to a reactive compound which has good chemical and physical properties and weather resistance, excellent in storage stability and it is suitable for paint, ink,

adhesive and molded product.

**[0002]**

**[Prior technology]** Traditionally, reactive composition which utilized cationic polymerization has been known publicly been. Such reactive composition is widely used in the field of paint, ink, adhesive or plastic molded product because chemical and physical properties and weather resistance of obtained polymer are excellent. However, a catalyst is needed in order to initiate cationic polymerization and in a composition wherein a compound having cationic polymerizing property and a compound which is a catalyst to induce the said reaction are present, problems such as gelation during storage and shortening of usable life can be caused. For the method to solve such problems, addition of catalyst immediately before the use or thermosetting resin composition which used thermally latent catalyst such as 6-fluoroantimony-benzyl sulfonium derivatives (Patent publication, Toku Kai Sho 62-192427) is suggested. However, the method to add catalyst immediately before the use is cumbersome because the composition becomes two-solution type and in a method to use 6-fluoroantimony-benzyl sulfonium derivatives produces harmful substance which emits bad odor when the composition is cured therefore they are not necessarily satisfactory methods.

**[0003]**

**[Problems to be solved by this invention]** This invention was made in order to provide a polymer having excellent chemical and physical property and furthermore, weather resistance at a relatively low temperature and to provide a reactive composition having excellent storage stability and which can be used as one solution type.

**[0004]**

**[Means to solve the problems]** As a result of serious study to develop a reactive composition having above mentioned desirable properties, inventors of this

invention have discovered the composition containing essential components of (A) a compound having functional group capable of cationic polymerization and (B) thermally latent catalyst which becomes active when heated made of a complex body of Lewis acid and specific electron donating compound, and came to conclude this invention based on the obtained findings.

[0005] This means that this invention is to provide a reactive composition composed of (A) compound having functional group which is capable of cationic polymerization and (B) thermally latent catalyst which shows active property when heated and which is composed of a complex body of Lewis acid and at least one kind of electron donating compound selected from N, N-dimethyl formamide, N, N-dimethyl acetamide, N-methyl pyrrolidone, hexa methyl phosphate tri amide and dimethyl sulfoxide, as essential components.

[0006] Following is the detailed explanation of the invention. The compound used as component (A) is not especially limited if it has more than one functional group which does cationic polymerization by Lewis acid in one molecule, however the compounds which are shown below are preferable. First of all, for the example of functional group, cyclic ether group, vinyl ether group, vinyl thio ether group, spiro ortho ester group, spiro ortho carbonate group, bicyclo ortho ester group, cyclo carbonate group and compound having acetal group and ketal group are preferable, and cyclic ether and vinyl ether which are represented by epoxy group and oxetane group are especially desirable among the reactive functional groups which can be cationic polymerized.

[0007] For the concrete example of the compound containing above mentioned cyclic ether group, (1) epoxy group containing compound such as several kinds of olefin oxide, represented by such as ethylene oxide, epi-chlorohydrin, aryl glicidyl ether,

butyl glicidyl ether, phenyl glicidyl ether, glicidol, methyl glicidyl ether, 2-ethyl hexyl glicidyl ether, glycerol diglicidyl ether, ethylene glycol diglicidyl ether, diglicidyl ether of bisphenol-A, glicidyl (metha) acrylate, 3,4-epoxy cyclohexyl methyl (metha) acrylate, (2) oxetane derivatives, (3) tetra hydro furan derivatives, (4) homopolymer of glicidyl (metha) acrylate and 3,4-epoxy cyclohexyl methyl (metha) acrylate or copolymer of these monomers and other  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated monomers and (5) bisphenol type epoxy resin, (6) alicyclic type epoxy resin and furthermore, (7) poly glicidyl compound obtained by the reaction of poly carboxylic acid or polyol and epichloro hydrin are listed, preferably (1) epoxy group containing compound, (4) monopolymer of glicidyl (metha) acrylate and 3,4-epoxy cyclo hexyl methyl (metha) acrylate or copolymer of these monomers and other  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated monomers and (5) bisphenol type epoxy resin and (6) alicyclic type epoxy resin are listed.

[0008] Also, for the concrete example of the compound containing vinyl ether group or thio vinyl ether group, (1) vinyl ether compound of methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, n-propyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, n-butyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, sec-butyl vinyl ether, tert-butyl vinyl ether, cyclo hexyl vinyl ether, 2-ethyl hexyl vinyl ether, 2-chloro ethyl vinyl ether, vinyl acetate, hydroxyethyl vinyl ether, hydroxy propyl vinyl ether, hydroxy butyl vinyl ether, 1,4-cyclohexane diol divinyl ether, 1,4-cyclohexane dimethanol divinyl ether, ethylene glycol divinyl ether, diethylene glycol divinyl ether, triethylene glycol divinyl ether, tetraethylene glycol divinyl ether, propylene glycol divinyl ether, dipropylene glycol divinyl ether, tripropylene glycol divinyl ether, catechol divinyl ether, resorcinol divinyl ether, hydroquinone divinyl ether or vinyloxyethyl (metha)

acrylate and additionally, (2) low molecule compound such as thio vinyl ether compound corresponding to above mentioned vinyl ether compound, (3) monopolymer of vinyloxyethyl (metha) acrylate or copolymer of these monomers and other  $\alpha$  &  $\beta$ -unsaturated monomer, (4) polyester resin containing vinyl ether group and (5) multifunctional vinyl ether compound obtained from hydroxy alkyl vinyl ether and multifunctional isocyanates are listed and preferably, (1) vinyl ether compound, (3) monopolymer of vinyloxy ethyl (metha) acrylate or copolymer of these monomers and other  $\alpha$  &  $\beta$ -unsaturated monomers (4) polyester resin having vinyl ether group and multifunctional vinyl ether compound obtained from hydroxyalkyl vinyl ether and multifunctional isocyanates are listed.

[0009] For other components of (A), (1) low molecular weight or high molecular weight compound having spiro ortho ester group, (2) low molecular weight or high molecular weight compound having spiro ortho carbonate group, (3) low molecular weight or high molecular weight compound having bicyclo ortho carbonate, group, (4) monopolymer of cyclo carbonate derivative such as ethylene carbonate, propylene carbonate, 2-oxo-1,3-di-oxalane-4-il-methyl(metha) acrylate or copolymer of these monomers and other  $\alpha$  &  $\beta$ -unsaturated monomers (5) acetal derivative represented by 1,3-di-oxolane and 1,3-dioxane derivative or high molecular weight compound having these functional group and (6) ketal derivative or high molecular weight compound having these functional groups are listed and preferable lists are (1) low molecular weight or high molecular weight compound having spiro ortho ester group, (2) low molecular weight or high molecular weight compound having spiro ortho carbonate group, (3) low molecular weight or high molecular weight compound

having bicyclo ortho carbonate group (4) cyclocarbonate derivative such as ethylene carbonate, propylene carbonate, 2-oxo-1,3-di-oxolane-4-il-methyl(metha)acrylate or monopolymer of 2-oxo-1,3-di-oxalane-4-il-methyl(metha)acrylate or copolymer of these monomers and other  $\alpha$  &  $\beta$ -unsaturated monomers and (5) acetal derivative represented by 1,3-dioxoran and 1,3-dioxane derivative or high molecular weight compound having these functional groups.

[0010] Upper limit of molecular weight of the compound mentioned above is preferably up to 100,000 in number average molecular weight from the point of workability such as handling and the lower limit is not especially limited, however, 100 to 50,000 is preferable. Furthermore, one kind or combination of more than two kind of compound which can be cationic polymerized may be used.

[0011] Thermally latent catalyst used as component (B) in this invention, promotes reaction at the time of reaction of the said composition and if it is cured at the same time, it adds chemical and physical performance appropriate to the cured substance and it is an indispensable component because a long time stability is realized when the said composition is stored, and the compound which shows catalytic activity at the temperature higher than 60 °C is preferred. When this thermally latent catalyst shows catalytic activity at the temperature of less than 60 °C, there is a risk of causing undesirable situation such as the case where obtained composition may increase viscosity during the storage or gelation is caused. For such thermally latent catalyst, ones composed of the complex body of Lewis acid and at least one kind of electron donating compound selected from N, N-dimethyl formamide, N, N-dimethyl acetamide, N-methyl pyrrolidone, hexamethyl phosphate

triamide, dimethyl sulfoxide and phosphate trialkyl, are used.

[0012] For the thermally latent catalyst composed of the complex body of Lewis acid and electron donating compound, an example of complex body of (a) at least one kind of Lewis acid expressed by a general formula MX<sub>n</sub> [1]

(M is boron, aluminum, tin, lead or 3A group through 7A group from No. 4 period to No. 6 period, No. 8 group, atom which is called as transitional metal belonging to 1B group and 2B group, X is halogen atom and/or alkyl group, n means integer from 1 to 6)

and (b) above mentioned electron donating compound can be listed preferably. As alkyl group of X in the above mentioned general formula [1] is preferably alkyl group having carbon number 1 to 18. As Lewis acid used in the said thermally latent catalyst, boron trifluoride, aluminum halide, trialkyl aluminum, dialkyl aluminum halide, monoalkyl aluminum halide and halide of transition element are listed. The valence of the said transition element can be generally available valence. Preferable example of these Lewis acid are compounds expressed by above mentioned general formula [1] and concretely, titanium chloride, titanium tetrachloride, iron chloride, ferric chloride, zinc chloride, zinc bromide, stannous chloride, stannic chloride, stannous bromide, stannic bromide, dibutyl stannic dichloride, dibutyl stannic dibromide, tetra ethyl tin, tetra butyl tin, triethyl aluminium, diethyl chloride aluminum, ethyl dichloride aluminum can be listed. One kind or combination of more than 2 kinds of electron donating compound can be used.

[0013] On the other hand, as for electron donating compound used in thermally latent catalyst in this invention are such as N,N-dimethyl formamide, N,N-dimethyl acetamide, N-methyl pyrrolidone, hexamethyl phosphoric triamide, dimethyl sulfoxide

or phosphate trialkyl such as phosphate trimethyl and phosphate triethyl. One kind or more than two kinds of these electron donating compounds can be used.

[0014] The compound composed of these Lewis acid and electron donating compound may be made into complex body by mixing in appropriate solvent beforehand and added into component (A) as a thermally latent catalyst of the component (B). Also, it can be made into complex body by adding separately to component (A) and mixing to make component (B), however, in the latter case, the temperature at the time of adding and the order of electron donating compound may be limited depending on the kind of catalyst used.

[0015] Either one or more than two kinds of thermally latent catalyst of the composition of this invention can be used. The molar ratio of electron donating compound to lone pair orbit of Lewis acid used for component (B) of this invention is preferably in the range of between 0.1 and 4 and especially most preferable in the range of between 0.5 and 2. If this molar ratio is less than 0.1, activity of electron pair acceptor while stored can not be controlled properly and if it exceeds 4, it is not preferable because the activity of catalyst cannot effectively displayed when heated.

[0016] Furthermore, it is preferred to mix thermally latent catalyst of the component (B) at the rate of 0.001 to 10 weight % based on the total weight of the solid of the reactive composition, it is especially preferable to mix at the rate of 0.005 to 5 weight %. If the rate is less than 0.001 weight %, reaction of the composition may become insufficient and if it exceeds 10 weight %, the catalyst which remains in the product may sometimes cause bad effect to the physical property of product or cured product.

Although the temperature and time needed in the reaction of reactive composition of this invention vary depending on the kind of

reactive functional group and kind of thermally latent catalyst, normally the reaction is complete within the temperature range of 60 to 200°C by heating approximately from 2 minutes to 1 hour.

[0017] Reactive composition of this invention can be used without mixing or by mixing coloring pigment, filler, solvent, ultra violet absorbent and anti oxidant, for paint, ink, adhesive and molded product.

[0018]

**[Embodiment Example]** Following is the explanation of this invention referring to Embodiment examples, however, this invention is not limited by any means to these examples.

[0019] Manufacturing example 1

(1) Manufacturing of the compound A-1 following ingredients were put in a flask with lid and agitated for 24 hours at room temperature and 3,4-dihydro-2H-pyran ring containing methacrylate which is the objective product was obtained.

2-hydroxy ethyl methacrylate

130.0 weight parts

3,4-dihydro-2H-pyran-2-il methyl-

3,4-dihydro-2H-pyran-2-carboxylate

224.0 weight parts

dodecyl benzene sulfonate

0.3 weight part

The amount which contains effective portion calculated by gas chromatography was 98.6 wt%.

(2) Manufacturing of solution of compound A-1.

40.0 weight parts initial start up solvent (xylene) was put into a flask with four spout having thermometer, reflux condenser, agitator and dropping funnel, it was heated while being agitated and the temperature of 100 °C was maintained. Then, the monomer having composition described in Table 1 and polymerization initiating mixture (dropped ingredient) were dropped at the same speed at 100 °C for 2 hours by dropping funnel.

After the dropping was complete, the temperature of 100 °C was maintained for 1 hour and polymerization initiating solution with the composition described in Table 1 (additional catalyst) was added the temperature was maintained at 100 °C for 2 more hours and reaction was completed. The solution of compound A-1 having the property described in the Table 1 was obtained

[0020]  
[Table 1]

[Table 1]

|                                       |                                     | Manufacturing Example 1 |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Kind of compound                      |                                     | A-1                     |
| Xylene (weight parts)                 |                                     | 40.00                   |
| Dropped ingredients<br>(weight parts) | monomer A-1                         | 35.90                   |
|                                       | n-butyl methacrylate                | 20.00                   |
|                                       | methyl methacrylate                 | 19.20                   |
|                                       | 2-ethyl hexyl acrylate              | 25.40                   |
|                                       | n-butyl acetate                     | 53.50                   |
|                                       | 2,2'-azobis isobutyronitrile        | 2.00                    |
| Additional catalyst<br>(weight parts) | n-butyl acetate                     | 3.80                    |
|                                       | 2,2'-azobis isobutyronitrile        | 0.20                    |
| Property                              | heating residue <sup>1)</sup> (wt%) | 50.7                    |
|                                       | viscosity <sup>2)</sup> (25°C)      | 0                       |

## [0021] Note

- 1) Measuring condition of heating residue  
3 hours at 105°C [based on JIS K-5407(1990)4. heating residue]
- 2) Viscosity:Gardner viscosity (25°C)  
[JIS K-5400(1190)4.5.1  
by Gardner type foam viscosity measuring method]

[0022] Manufacturing example 2. Manufacturing of solution of compound A-2.  
40.0 weight parts initial start up solvent (xylene) was put into a flask with four spouts having thermometer, reflux condenser, agitator and dropping funnel, it was heated while being agitated and temperature of 100 °C was maintained. Then, the monomer

having composition described in Table 1 and polymerization initiating mixture (dropped ingredient) were dropped at the same speed at 100 °C for 2 hours by dropping funnel. After the dropping was complete, the temperature of 100 °C was maintained for 1 hour and polymerization initiating solution with the composition described in Table 2 (additional catalyst) was added then the temperature was maintained at 100 °C for 2 more hours and reaction was completed and the solution of compound A-2 having the property described in Table 2 was obtained.

[0023]  
[Table 2]

[Table 2]

|                                    |                                     | Manufacturing Example 2 |
|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Kind of compound                   |                                     | A-2                     |
| Xylene (weight parts)              |                                     | 40.00                   |
| Dropped ingredients (weight parts) | glicidyl methacrylate               | 28.40                   |
|                                    | n-butyl methacrylate                | 20.00                   |
|                                    | methyl methacrylate                 | 27.70                   |
|                                    | 2-ethyl hexyl acrylate              | 23.90                   |
|                                    | n-butyl acetate                     | 54.00                   |
|                                    | 2,2'-azobis isobutyronitrile        | 2.00                    |
| Additional catalyst (weight parts) | n-butyl acetate                     | 3.80                    |
|                                    | 2,2'-azobis isobutyronitrile        | 0.20                    |
| Property                           | heating residue <sup>1)</sup> (wt%) | 50.8                    |
|                                    | viscosity <sup>2)</sup> (25°C)      | S                       |

## [0024] Note

Measuring of heating residue and viscosity, (1) and (2) are done similarly as described in the note for Table 1

## [0025] Manufacturing Example 3

Manufacturing of thermally latent catalyst (B-1) of component (B)

100 weight parts ethyl acetate was put into a test tube as solvent which was dissolved with 13.6 weight parts zinc chloride and mixed with 14.6 weight parts N,N-dimethyl formamide while being stirred and left for 3 hours as it was, then the solvent was distilled and removed under a reduced pressure and white solid was obtained. This white solid was pulverized into small pieces and washed with large volume ethyl acetate and dried under a reduced pressure and 24.0 weight parts thermally latent catalyst (85%) was obtained as colorless solid.

## [0026] Manufacturing example 4 to 5

By following the manufacturing example 3, thermally latent catalysts (B-2 and b-3) were manufactured by combining Lewis acid in Table 3 and electron donating compound.

## [0027]

[Table 3]

**Table 3**

|                            |                        | Manufacturing example 3 (B-1) | Manufacturing example 4 (B-2) | Manufacturing example 5 (B-3) |
|----------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Lewis acid                 | Zinc chloride          | 13.6                          | 13.6                          | -                             |
|                            | Zinc Bromide           | -                             | -                             | 22.5                          |
| Electron donating compound | N,N-dimethyl formamide | 14.6                          | -                             | 14.6                          |
|                            | Dimethyl sulfoxide     | -                             | 15.6                          | -                             |
| Ethyl acetate              |                        | 100                           | 100                           | 100                           |
| Form                       |                        | Colorless solid               | Colorless solid               | Colorless solid               |
| Yield (weight parts)       |                        | 24.0                          | 24.1                          | 31.9                          |
| Yield (%)                  |                        | 85                            | 82                            | 86                            |

**[0028] Embodiment Example 1 to 6**

Raw material of the composition of Table 4 were mixed and diluted with a thinner (weight ratio of xylene/n-butyl acetic acid=8/2) to 1 poise (measured value by Brookfield type viscometer at 20 °C) and a reactive composition was obtained. After each obtained composition had been sealed and stored at 30 °C for 30 days, viscosity was measured again. As shown in Table 4, increase of viscosity

was not almost seen and excellent storage stability was exhibited. Also, the composition was flowed and coated on tin plate, and baked at 120 °C for 30 minutes to form film. Knoop hardness was measured at the position where film thickness of each obtained cured film were 30 µm, each showed excellent hardness as shown in Table 4.

**[0029]****[Table 4]****Table 4**

|                             |                                   | Embodiment example |     |     |     |     |     |
|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                             |                                   | 1                  | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |
| Mixing ratio (weight parts) | Compound A-1<br>Vinyl ether group | 100                | 100 | 100 | -   | -   | -   |
|                             | Compound A-2<br>Epoxy group       | -                  | -   | -   | 100 | 100 | 100 |
|                             | Catalyst B-1                      | 0.2                | -   | -   | 0.2 | -   | -   |
|                             | Catalyst B-2                      | -                  | 0.2 | -   | -   | 0.2 | -   |
|                             | Catalyst B-3                      | -                  | -   | 0.3 | -   | -   | 0.3 |
|                             | Xylene                            | 4.0                | 4.0 | 4.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 |
|                             | n-butyl acetate                   | 1.0                | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Storage stability<br>(30°C) | Initial viscosity (poise)         | 1.0                | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
|                             | Viscosity after 30 days (poise)   | 1.1                | 1.2 | 1.5 | 1.1 | 1.1 | 1.3 |
| Knoop hardness              |                                   | 9.2                | 9.2 | 9.2 | 9.7 | 9.7 | 9.7 |

**[0030] Comparative Example 1 to 4**

Reactive composition was formed by using the material of the composition of Table 5 and storage stability was tested similarly with Embodiment example 1 to 8. As Lewis acid is not made thermally latent at all, viscosity

increased significantly over the time, it gelled ultimately in the number of days as shown in Table 5.

**[0031]****[Table 5]****Table 5**

|                                   |                                   | Comparative Examples |     |     |     |
|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----|-----|-----|
|                                   |                                   | 1                    | 2   | 3   | 4   |
| Mixing ratio<br>(weight<br>parts) | Compound A-1<br>vinyl ether group | 100                  | 100 | —   | —   |
|                                   | Compound A-2<br>Epoxy group       | —                    | —   | 100 | 100 |
|                                   | Zinc chloride                     | 0.1                  | —   | 0.1 | —   |
|                                   | Zinc bromide                      | —                    | 0.2 | —   | 0.2 |
|                                   | Xylene                            | 4.0                  | 4.0 | 6.0 | 6.0 |
|                                   | N-butyl acetate                   | 1.0                  | 1.0 | 1.5 | 1.5 |
| Storage<br>stability<br>(30°C)    | Initial viscosity<br>(poise)      | 1.0                  | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
|                                   | No of days until<br>gelation      | 7                    | 9   | 8   | 10  |

**[0032] Comparative Example 5 to 6**

When ingredients of the composition in table 6 were mixed and baked and the film was formed by the similar method with Embodiment Example 1 to 6, the hardness enough to

measure Knoop hardness in all the composition could not be obtained due to the lack of catalyst.

**[0033]****[Table 6]****Table 6**

|                                |                                   | Comparative Example |           |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------|
|                                |                                   | 5                   | 6         |
| Mixing ratio<br>(weight parts) | Compound A-1<br>Vinyl ether group | 100                 | —         |
|                                | Compound A-2<br>Epoxy group       | —                   | 100       |
|                                | Xylene                            | 4.0                 | 6.0       |
|                                | N-butyl acetate                   | 1.0                 | 1.5       |
|                                | Knoop hardness                    | Not cured           | Not cured |

**[0034] Embodiment Example 7 to 8**

After the materials of the composition of Table 7 were mixed and heated for 3 hours at 120 °C, molecular rate distribution of the reactive mixture by gel permeating Chromatography, peak of the weight average molecular weight of 7100 to 8800 of reduced

polystyrene, which did not exist before heating, was confirmed, formation of high molecular weight compound was recognized. However, after the composition before heating was sealed and stored at 30 °C for 30 days, formation of high molecular weight compound remained in extremely small

amount and it showed excellent storage stability.

[0035]  
[Table 7]

Table 7

| Mixing Ratio<br>(weight parts)  |  | Comparative Example |      |
|---|--|---------------------|------|
|   |  | 7                   | 8    |
| 2-ethyl hexyl vinyl ether   |  | 10                  | —    |
| CARDULA*<br>E10 <sup>1)</sup>   |  | —                   | 10   |
| Epoxy group   |  |                     |      |
| Xylene  |  | 4.0                 | 6.0  |
| n-butyl acetate   |  | 1.0                 | 1.5  |
| Acid? catalyst B-1  |  | 0.86                | 0.86 |
| Weight average molecular weight at the main peak in gel permeating chromatography (polystyrene reduction) |  | 8800                | 7100 |

[0036] Note 1) Brand name: made by Shell Chemicals (\*Translator's note. Spelling is not confirmed, not found in product list)

**[Effect of the invention]** Thermal curing composition of this invention provides a cured product which has excellent chemical property, physical property and weather resistance but also has excellent storage stability and it is used conveniently for paint, ink, adhesive and molded product.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-262815

(43) 公開日 平成5年(1993)10月12日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 F 4/12  
4/16

識別記号 M F Z

府内整理番号 7167-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平4-92241

(22) 出願日 平成4年(1992)3月18日

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(72) 発明者 石戸谷 昌洋

神奈川県鎌倉市梶原2丁目26-6, 305

(72) 発明者 河本 恵司

東京都品川区西大井4-13-13

(72) 発明者 中根 喜則

神奈川県横浜市戸塚区下倉田町473 尽心  
寮

(74) 代理人 弁理士 内山 充

(54) 【発明の名称】 反応性組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) カチオン重合し得る官能基を有する化合物、(B) ルイス酸とN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホキシドのうちから選ばれた少なくとも一種の電子供与性化合物との錯体から成る加熱時に活性を示す熱潜在性触媒を必須成分として含有して成る反応性組成物。

【効果】 本発明の反応性組成物はそのままで、あるいは必要に応じ、着色顔料、フィラー、溶剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを配合して、塗料、インク、接着剤、成形品などに好適に用いられる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カチオン重合し得る官能基を有する化合物、(B) ルイス酸とN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホキシド、リン酸トリアルキルのうちから選ばれた少なくとも一種の電子供与性化合物との錯体から成る加熱時に活性を示す熱潜在性触媒を必須成分として含有して成る反応性組成物。

【請求項2】 (A) 成分のカチオン重合し得る官能基が環状エーテル、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、スピロオルトエステル基、スピロオルトカーボネート基、ピシクロオルトエステル基、シクロカーボネート基、アセタール基及びケタール基の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の反応性組成物。

【請求項3】 (B) 成分の熱潜在性触媒が、(a) 一般式



(式中のMはホウ素、アルミニウム、スズ、鉛又は、長周期表における第4周期から第6周期のうち3A族から7A族、8族、1B族及び2B族に属する遷移金属と呼ばれる原子、Xはハロゲン原子および/またはアルキル基、nは1~6の整数である)で表される化合物の中から選ばれた少なくとも1種のルイス酸と、(b) 前記の電子供与性化合物との錯体である請求項1又は2記載の反応性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な反応性組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、良好な化学性能、物理性能及び耐候性を有するとともに、特に貯蔵安定性に優れ、例えば塗料、インク、接着剤、成形品などに好適な反応性組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、カチオン重合を利用した反応性組成物は公知である。このような反応性組成物は、得られる重合体の化学性能、物理性能、さらには耐候性などが優れていることから、例えば塗料、インク、接着剤、あるいはプラスチック成形品などの分野において広く利用されている。しかしながら、カチオン重合反応を開始するには触媒を必要とし、しかもカチオン重合性を有する化合物と該反応を誘発させる触媒となる化合物とが共存する組成物においては、貯蔵中にゲル化を起こしたり、可使時間が短くなるなどの問題が生じる。このような問題を解決する方法として、例えば触媒を使用直前に添加したり、あるいは六フッ化アンチモン酸ベンジルスルホニウム誘導体のような熱潜在性触媒を用いた熱硬化性樹脂組成物(特開昭62-192427号公報)が提案されている。しかしながら、触媒を使用直前に添加する方法は組成物が2液タイプとなり煩雑さが増し、六フッ化

10

20

30

30

40

50

アンチモン酸塩誘導体を用いる方法は組成物の硬化時に悪臭を放つ有害物質を発生するため、必ずしも十分に満足しうる方法とはいえない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、比較的低い温度において、化学性能、物理性能、さらには、耐候性などに優れる重合体を与え、かつ良好な貯蔵安定性を有し、一液型として利用可能な反応性組成物を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の好ましい性質を有する反応性組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、(A) カチオン重合し得る官能基を有する化合物、(B) ルイス酸と特定の電子供与性化合物との錯体から成る加熱時に活性を示す熱潜在性触媒を必須成分として含有して成る組成物によりその目的を達成しうることを見い出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち、本発明は、(A) カチオン重合し得る官能基を有する化合物、(B) ルイス酸とN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホキシド、リン酸トリアルキルのうちから選ばれた少なくとも1種の電子供与性化合物との錯体から成る加熱時に活性を示す熱潜在性触媒を必須成分として含有して成る反応性組成物を提供するものである。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明組成物において、(A) 成分として用いられる化合物は、ルイス酸によりカチオン重合する官能基を1分子中に1個以上有するものであれば特に制限はないが、以下に示すような化合物が好ましい。まず官能基の例としては、カチオン重合し得る反応性官能基のうち環状エーテル、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、スピロオルトエステル基、スピロオルトカーボネート基、ピシクロオルトエステル基、シクロカーボネート基、アセタール基及びケタール基を有する化合物が好ましく、特にエポキシ基、オキセタン基に代表される環状エーテル、ビニルエーテル基が好ましい。

【0007】 前記の環状エーテル基を含有する化合物の具体的な例としては、エチレンオキシドに代表されるような各種オレフィンオキシド、エピクロロヒドリン、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシドール、メチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノール-Aのジグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどの①エポキシ基含有化合物、②オキセタ

3

ン誘導体、③テトラヒドロフラン誘導体、④グリシジル（メタ）アクリレートや3,4-エボキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートの単独重合体あるいはこれら単量体とその他の $\alpha$ , $\beta$ -不飽和単量体との共重合体、および⑤ビスフェノール型エボキシ樹脂、⑥脂環式エボキシ樹脂、さらには⑦ポリカルボン酸あるいはポリオールとエピクロロヒドリンとの反応により得られるポリグリシジル化合物などが挙げられ、好ましくは①エボキシ基含有化合物、④グリシジル（メタ）アクリレートや3,4-エボキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートの単独重合体あるいはこれら単量体とその他の $\alpha$ , $\beta$ -不飽和単量体との共重合体、および⑤ビスフェノール型エボキシ樹脂、⑥脂環式エボキシ樹脂が挙げられる。

【0008】また、ビニルエーテル基あるいはチオビニルエーテル基を含有する化合物の具体的な例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブロピルビニルエーテル、イソブロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、sec-ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、酢酸ビニル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、カチコールジビニルエーテル、レソルシノールジビニルエーテル、ハイドロキノンジビニルエーテルあるいはビニロキシエチル（メタ）アクリレートなどの①ビニルエーテル化合物、さらには②前記のビニルエーテル化合物に対応するチオビニルエーテル化合物のような低分子化合物、③ビニロキシエチル（メタ）アクリレートの単独重合体あるいはこれら単量体とその他の $\alpha$ , $\beta$ -不飽和単量体との共重合体、④ビニルエーテル基を有するポリエステル樹脂および⑤ヒドロキシアルキルビニルエーテルと多官能性イソシアネート類より得られる多官能性ビニルエーテル化合物などが挙げられ、好ましくは①ビニルエーテル化合物、③ビニロキシエチル（メタ）アクリレートの単独重合体あるいはこれら単量体とその他の $\alpha$ , $\beta$ -不飽和単量体との共重合体、④ビニルエーテル基を有するポリエステル樹脂および⑤ヒドロキシアルキルビニルエーテルと多官能性イソシアネート類より得られる多官能性ビニルエーテル化合物が挙げられる。

【0009】その他の（A）成分としては、①スピロオ

ルトエステル基を有する低分子量あるいは高分子量の化合物、②スピロオルトカーボネート基を有する低分子量あるいは高分子量の化合物、③ビシクロオルトカーボネート基を有する低分子量あるいは高分子量の化合物、④エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチル（メタ）アクリレートなどのシクロカーボネート誘導体あるいは2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチル（メタ）アクリレートなどの単独重合体あるいはこれら単量体とその他の $\alpha$ , $\beta$ -不飽和単量体との共重合体、⑤1,3-ジオキソランや1,3-ジオキサン誘導体に代表されるアセタール誘導体あるいはこれらの官能基を有する高分子量の化合物、⑥ケタール誘導体あるいはこれらの官能基を有する高分子量の化合物などが挙げられ、好ましくは①スピロオルトエステル基を有する低分子量あるいは高分子量の化合物、②スピロオルトカーボネート基を有する低分子量あるいは高分子量の化合物、③ビシクロオルトカーボネート基を有する低分子量あるいは高分子量の化合物、④エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチル（メタ）アクリレートなどのシクロカーボネート誘導体あるいは2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチル（メタ）アクリレートなどの単独重合体あるいはこれら単量体とその他の $\alpha$ , $\beta$ -不飽和単量体との共重合体、⑤1,3-ジオキソランや1,3-ジオキサン誘導体に代表されるアセタール誘導体あるいはこれらの官能基を有する高分子量の化合物が挙げられる。

【0010】また前記の化合物の分子量の上限は、取扱いなどの作業性の面から数平均分子量で10万程度までが好ましく、一方その下限については特に制限はないが、特に100~5000が好ましい。さらに、これらのカチオン重合し得る化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0011】本発明において、（B）成分として用いられる熱潜在性触媒は、該組成物の反応時には反応を促進し、硬化を伴う場合には硬化物に良好な化学性能及び物理性能を付与するとともに、該組成物の貯蔵時には長期にわたる安定性を実現するために不可欠な成分であり、60℃以上の温度において触媒活性を示す化合物が望ましい。この熱潜在性触媒が60℃未満の温度で触媒活性を示す場合、得られる組成物は貯蔵中に増粘したり、ゲル化するなど、好ましくない事態を招来するおそれがある。このような熱潜在性触媒として、本発明においてはルイス酸とN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホキシド、リン酸トリアルキルのうちから選ばれた少なくとも一種の電子供与性化合物との錯体から成るもののが用いられる。

【0012】このルイス酸と電子供与性化合物との錯体

から成る熱潜在性触媒としては、例えば(a)一般式  
 $MX_n \dots [1]$

(式中のMはホウ素、アルミニウム、スズ、鉛又は長周期表における第4周期から第6周期のうち3A族から7A族、8族、1B族及び2B族に属する遷移金属と呼ばれる原子、Xはハロゲン原子および/またはアルキル基、nは1~6の整数である)で表される化合物の中から選ばれた少なくとも1種のルイス酸と、(b)前記電子供与性化合物との錯体が好ましく挙げられる。なお、前記一般式[1]のXのアルキル基は、炭素数1~18のアルキル基が好ましい。該熱潜在性触媒において用いられるルイス酸としては、例えば三フッ化ホウ素、ハロゲン化アルミニウム、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルハロゲン化アルミニウム、モノアルキルハロゲン化アルミニウム、及び遷移元素のハロゲン化物などが挙げられる。該遷移元素の原子価は一般的にとりうる原子価であれば差し支えない。これらのルイス酸の中の好ましいものとしては、前記一般式[1]で表される化合物、具体的には塩化第一チタン、塩化第二チタン、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、塩化第一スズ、塩化第二スズ、臭化第一スズ、臭化第二スズ、二塩化ジブチル第二スズ、二臭化ジブチル第二スズ、テトラエチルスズ、テトラブチルスズ、トリエチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウムなどが挙げられる。これらは1種用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。

【0013】一方、本発明の熱潜在性触媒において用いられる電子供与性化合物は、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホキシド、又はリン酸トリメチルやリン酸トリエチルのようなリン酸トリアルキルなどである。これらの電子供与性化合物は1種用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。

【0014】これらのルイス酸と電子供与性化合物とから成る化合物は、あらかじめ適当な溶媒中で混合して錯体化し、該(B)成分の熱潜在性触媒として、(A)成分中に添加してもよいし、また(A)成分中に別々に添\*

2-ヒドロキシエチルメタクリレート

3,4-ジヒドロ-2H-ビラン-2-イルメチル-

3,4-ジヒドロ-2H-ビラン-2-カルボキシレート 224.0重量部

ドデシルベンゼンスルホン酸

0.3重量部

なお、ガスクロマトグラフィーにより求めた有効分含有量は98.6wt%であった。

#### (2) 化合物A-1溶液の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つロフラスコに、それぞれ初期仕込み溶剤(キシレン)40.0重量部を仕込み、攪拌下で加熱し、100℃を保った。次に100℃の温度で、第1表記載の組成の単量体及び重合開始剤混合物(滴下成分)を2時間かけて滴

\*加して混合することにより錯体化し、該(B)成分としてもよいが、後者の場合は用いる触媒種により添加時の温度やルイス酸と電子供与性化合物の添加の順序が制限されることがある。

【0015】本発明組成物においては、該(B)成分の熱潜在性触媒は1種用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。また、本発明(B)成分に使用するルイス酸の空の軌道に対する電子供与性化合物のモル比は0.1~4の範囲にあるのが望ましく、特に0.5~2の範囲にあるのが望ましい。このモル比が0.1未満では貯蔵時に電子対受容体の活性を十分に制御することができないし、4を超えると加熱時に触媒活性を十分に発揮しにくくなる傾向がみられ、好ましくない。

【0016】さらに、この(B)成分の熱潜在性触媒は、反応性組成物の総固体分重量に基づき、0.001~10重量%の割合で配合するのが望ましく、特に0.005~5重量%の割合で配合するのが望ましい。この量が0.001重量%未満では該組成物の反応が不十分になるおそれがあるし、10重量%を超えると得られる生成物中に残存する触媒が生成物あるいは硬化物の物性に悪影響をもたらす場合がある。本発明の反応性組成物の反応に要する温度及び時間については、反応性官能基の種類、熱潜在性触媒の種類などにより異なるが、通常60~200℃の範囲の温度で、2分ないし1時間程度加熱することにより、反応が完了する。

【0017】本発明の反応性組成物はそのまで、あるいは必要に応じ、着色顔料、フィラー、溶剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを配合して、塗料、インク、接着剤、成形品などに用いることができる。

#### 【0018】

【実施例】次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0019】製造例1 化合物A-1の製造

##### (1) 単量体A-1の製造

栓付きフラスコ中に下記成分を仕込み、室温で24時間攪拌することにより目的物である3,4-ジヒドロ-2H-ビラン環含有メタクリレートを得た。

130.0重量部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート

3,4-ジヒドロ-2H-ビラン-2-イルメチル-

3,4-ジヒドロ-2H-ビラン-2-カルボキシレート 224.0重量部

0.3重量部

下ロートより等速滴下した。滴下終了後、100℃の温度を1時間保ち、第1表記載の組成の重合開始剤溶液(追加触媒)を添加し、さらに100℃の温度を2時間保ったところで反応を終了し、それぞれ第1表記載の特性を有する化合物A-1溶液を得た。

#### 【0020】

##### 【表1】

第 1 表

|               |                          | 製造例1  |
|---------------|--------------------------|-------|
| 化合物の種類        |                          | A-1   |
| キシレン (重量部)    |                          | 40.00 |
| 滴下成分<br>(重量部) | 単量体A-1                   | 35.90 |
|               | n-ブチルメタクリレート             | 20.00 |
|               | メチルメタクリレート               | 19.20 |
|               | 2-エチルヘキシリアクリレート          | 25.40 |
|               | 酢酸n-ブチル                  | 53.50 |
|               | 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル       | 2.00  |
| 追加触媒<br>(重量部) | 酢酸n-ブチル                  | 3.80  |
|               | 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル       | 0.20  |
| 特性            | 加熱残分 <sup>1)</sup> (wt%) | 50.7  |
|               | 粘度 <sup>2)</sup> (25°C)  | ○     |

## 【0021】注

1) 加熱残分測定条件

105°Cで3時間 [JIS K-5407(1990)4.

加熱残分による]

2) 粘度: ガードナー粘度 (25°C)

[JIS K-5400(1990)4.5.1 ガードナー型 40  
泡粘度計法による]

【0022】製造例2 化合物A-2溶液の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つ

ロフラスコに、それぞれ初期仕込み溶剤 (キシレン) 4

0.0重量部を仕込み、攪拌下で加熱し、100°Cを保った。次に100°Cの温度で、第1表記載の組成の単量体及び重合開始剤混合物 (滴下成分) を2時間かけて滴下ロートより等速滴下した。滴下終了後、100°Cの温度を1時間保ち、第2表記載の組成の重合開始剤溶液 (追加触媒) を添加し、さらに100°Cの温度を2時間保ったところで反応を終了し、それぞれ第2表記載の特性を有する化合物A-2溶液を得た。

【0023】

【表2】

第 2 表

|               |                          | 製造例2  |
|---------------|--------------------------|-------|
| 化合物の種類        |                          | A-2   |
| キシレン (重量部)    |                          | 40.00 |
| 滴下成分<br>(重量部) | グリシジルメタクリレート             | 28.40 |
|               | n-ブチルメタクリレート             | 20.00 |
|               | メチルメタクリレート               | 27.70 |
|               | 2-エチルヘキシルアクリレート          | 23.90 |
|               | 酢酸n-ブチル                  | 54.00 |
|               | 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル      | 2.00  |
| 追加触媒<br>(重量部) | 酢酸n-ブチル                  | 3.80  |
|               | 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル      | 0.20  |
| 特性            | 加熱残分 <sup>1)</sup> (wt%) | 50.8  |
|               | 粘度 <sup>2)</sup> (25°C)  | S     |

## 【0024】注

1)、2) 加熱残分及び粘度の測定は第1表の脚注と同様である。

## 【0025】製造例3

(B) 成分の熱潜在性触媒(B-1)の製造

試験管中に溶媒として酢酸エチル100重量部を仕込み、そこへ塩化亜鉛13.6重量部を溶解せしめ、さらにそこへN,N-ジメチルホルムアミド14.6重量部を攪拌しながら混合し、そのまま3時間静置したのち溶媒を減圧下留去することにより白色固体を粗生成物として

得た。この白色固体を細かく粉碎し、大量の酢酸エチルで洗浄した後に減圧乾燥させることにより熱潜在性触媒24.0重量部(8.5%)を無色固体として得た。

## 【0026】製造例4~5

製造例3に従って、第3表のルイス酸と電子供与性化合物とを組み合わせて熱潜在性触媒(B-2及びB-3)を製造した。

## 【0027】

【表3】

第3表

|              |                | 製造例3<br>(B-1) | 製造例4<br>(B-2) | 製造例5<br>(B-3) |
|--------------|----------------|---------------|---------------|---------------|
| ルイス酸         | 塩化亜鉛           | 13.6          | 13.6          | -             |
|              | 臭化亜鉛           | -             | -             | 22.5          |
| 電子供与性<br>化合物 | N,N-ジメチルホルムアミド | 14.6          | -             | 14.6          |
|              | ジメチルスルホキシド     | -             | 15.6          | -             |
| 酢酸エチル        |                | 100           | 100           | 100           |
| 性状           |                | 無色固体          | 無色固体          | 無色固体          |
| 収量(重量部)      |                | 24.0          | 24.1          | 31.9          |
| 収率(%)        |                | 85            | 82            | 86            |

## 【0028】実施例1~6

第4表の組成の原料を混合し、シンナー（キシレン／酢酸n-ブチル=8/2重量比）で1ボイズ（ブルックフィールド型粘度計による20℃での測定値）に希釈して反応性組成物とした。得られた各組成物を30℃で30日間密封貯蔵後、再び粘度測定したところ、それぞれ第4表に示すように、ほとんど粘度増加が認められず、優

れた貯蔵安定性を示した。また、同様に組成物をブリキ板上に流し塗りし、120℃で30分間焼付け膜を作成した。得られた各硬化膜の膜厚が30μmの部位についてヌープ硬度を測定したところ、それぞれ第4表に示すように優れた硬度を示した。

## 【0029】

【表4】

第4表

|                |                    | 実施例 |     |     |     |     |     |
|----------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                |                    | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |
| 配合割合<br>(重量部)  | 化合物A-1<br>ビニルエーテル基 | 100 | 100 | 100 | -   | -   | -   |
|                | 化合物A-2<br>エポキシ基    | -   | -   | -   | 100 | 100 | 100 |
|                | 触媒B-1              | 0.2 | -   | -   | 0.2 | -   | -   |
|                | 触媒B-2              | -   | 0.2 | -   | -   | 0.2 | -   |
|                | 触媒B-3              | -   | -   | 0.3 | -   | -   | 0.3 |
|                | キシレン               | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 |
| 貯蔵安定性<br>(30℃) | 初期粘度(ポイズ)          | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
|                | 30日後粘度(ポイズ)        | 1.1 | 1.2 | 1.5 | 1.1 | 1.1 | 1.3 |
| ヌーブ硬度          |                    | 9.2 | 9.2 | 9.2 | 9.7 | 9.7 | 9.7 |

## 【0030】比較例1～4

第5表の組成の原料を用いて、反応性組成物を作成し、30日後粘度(ポイズ)を測定した。

実施例1～8と同様にして貯蔵安定性試験を行ったところ、ルイス酸がなんら熱潜在化されていないため、経時

的に著しく粘度増加し、最終的にはそれぞれ第5表に示すような日数でゲル化した。

## 【0031】

【表5】

第5表

|                 |                    | 比較例 |     |     |     |
|-----------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|
|                 |                    | 1   | 2   | 3   | 4   |
| 配合割合<br>(重量部)   | 化合物A-1<br>ビニルエーテル基 | 100 | 100 | -   | -   |
|                 | 化合物A-2<br>エポキシ基    | -   | -   | 100 | 100 |
|                 | 塩化亜鉛               | 0.1 | -   | 0.1 | -   |
|                 | 臭化亜鉛               | -   | 0.2 | -   | 0.2 |
|                 | キシレン               | 4.0 | 4.0 | 6.0 | 6.0 |
|                 | 酢酸n-ブチル            | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 1.5 |
| 貯蔵安定性<br>(30°C) | 初期粘度 (ポイズ)         | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
|                 | ゲル化するまでの日数         | 7   | 9   | 8   | 10  |

## 【0032】比較例5~6

第6表の組成の原料を混合し、実施例1~6と同様にして焼き付け膜を作成したところ、触媒が存在していないため、すべての組成物においてヌープ硬度が測定できる\*

\*ほどの硬度は得られなかった。

## 【0033】

【表6】

第6表

|               |                    | 比較例 |     |
|---------------|--------------------|-----|-----|
|               |                    | 5   | 6   |
| 配合割合<br>(重量部) | 化合物A-1<br>ビニルエーテル基 | 100 | -   |
|               | 化合物A-2<br>エポキシ基    | -   | 100 |
|               | キシレン               | 4.0 | 6.0 |
|               | 酢酸n-ブチル            | 1.0 | 1.5 |
| ヌープ硬度         |                    | 未硬化 | 未硬化 |

## 【0034】実施例7~8

第7表の組成の原料を混合し120°Cで3時間加熱したのち、ゲル浸透クロマトグラフィーにおいてその反応混

合物の分子量分布を測定したところ加熱する前には存在

しなかったポリスチレン換算の重量平均分子量7100のうち、50~8800のピークが確認され、高分子量の化合物の生

成を認めた。しかし、この加熱前の組成物を30℃で3  
0日間密封貯蔵したのちは高分子量の化合物の生成が極  
微量にとどまっており、優れた貯蔵安定性を示した。  
\* 【表7】

第7表

| 配合割合<br>(重量部)                                   |                      | 比較例  |      |
|---|----------------------|------|------|
|   |                      | 7    | 8    |
|   | 2-エチルヘキシル<br>ビニルエーテル | 10   | -    |
|   | カージュラ<br>E10 "       | -    | 10   |
|   | エポキシ基                |      |      |
|   | キシレン                 | 4.0  | 6.0  |
|   | 酢酸n-ブチル              | 1.0  | 1.5  |
|   | 酸触媒B-1               | 0.86 | 0.86 |
| ゲル浸透クロマトグラフィーに<br>おける主ピークの重量平均分子量<br>(ポリスチレン換算) |                      | 8800 | 7100 |

【0036】注 1) 商品名: シエル化学製

物理性能及び耐候性に優れる硬化物を与えるとともに、

【0037】

貯蔵安定性にも優れており、例えば塗料、インク、接着

【発明の効果】本発明の熱硬化性組成物は、化学性能、

剤、成形品などに好適に用いられる。

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)